

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-64865

(43)公開日 平成5年(1993)3月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/32	Z	8115-4F		
7/00		7188-4F		
27/36				
31/18		7141-4F		
G 0 2 B 5/30		7724-2K		

審査請求 未請求 請求項の数8(全14頁)

(21)出願番号 特願平3-230614

(22)出願日 平成3年(1991)9月10日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 網島 研二

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 平岡 俊彦

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 黒目 泰一

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 位相差板用非晶ポリオレフィン積層シートおよび位相差板

(57)【要約】

【目的】 リターデーションR dムラが小さく、しかも視認性にすぐれた位相差板を提供する。

【構成】 非晶ポリオレフィンに低分子量の水素化した炭化水素重合体などを配合し、その表面に特定の結晶性ポリマーを積層したのち、延伸・熱固定し、位相差板として使用する直前に表層を剥離する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス転位温度 T_g が 100°C 以上の非晶ポリオレフィンシート of の少なくとも片面に結晶性ポリマー層を積層してなる位相差板用非晶ポリオレフィン積層シート。

【請求項2】 結晶性ポリマー層の延伸張力が、非晶ポリオレフィンシート of の延伸張力よりも大きいことを特徴とする請求項1の位相差板用非晶ポリオレフィン積層シート。

【請求項3】 結晶性ポリマー層の熔融比抵抗値が、 10^{10} オーム以下であることを特徴とする請求項1又は2の位相差板用非晶ポリオレフィン積層シート。

【請求項4】 シート端部が、結晶性ポリマー層のみからなることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の位相差板用非晶ポリオレフィン積層シート。

【請求項5】 非晶ポリオレフィンが、非晶ポリオレフィン重合体(A)99.5～55重量%に対して、テルペン重合体、水素化した炭化水素重合体、およびロジン誘導体から選ばれた少なくとも一種の化合物(B)を0.5～45重量%配合してなることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の位相差板用非晶ポリオレフィン積層シート。

【請求項6】 非晶ポリオレフィン重合体(A)が多環モノマーの開環重合体の水素化物、多環モノマーとエチレンとの共重合体の水素化物およびノルボルネン系重合体から選ばれた1種以上であることを特徴とする請求項5に記載の位相差板用非晶ポリオレフィン積層シート。

【請求項7】 結晶性ポリマーが、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリヘキサメチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリヒドロキシベンゾエートおよびそれらの共重合体から選ばれた1種以上のポリマーであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の位相差板用非晶ポリオレフィン積層シート。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載の位相差板用非晶ポリオレフィン積層シートから結晶性ポリマー層を剥離して得られたポリオレフィンシートよりなる位相差板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、液晶表示装置等に適用しうる位相差板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 位相差板は、リターデーション値 R_d として $200\sim 1200\text{nm}$ の特定の値を有し、しかも、視認性のすぐれたフィルム又はシートであることが望まれている。すでに各種素材からなる位相差板が提案されており、例えばポリカーボネート系樹脂（例えば特開平2-12205、特公昭41-12190、特開昭56-180708など）、ポリオレフィン系樹脂（特開昭6

0-24502など）などが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 R_d 値 $200\sim 1200\text{nm}$ の範囲で、面内での R_d むらは 10nm 以内にしないと光学的にムラが生ずるため、種々の改良検討がなされている。たとえば、延伸温度ムラを小さくするために均温性のすぐれたジャケットロールを用いたり、延伸工程でのネックダウンによる幅方向の R_d むらをなくするために、延伸区間を極めて短かくしたり、圧延ロール法を用いたりする方法が提案されている。しかし、このような方法を用いても R_d のムラは多少は改良されても大幅な改良はできないばかりか、逆に上記の様な操作によって視認性、すなわち、仰角 0° と 40° からみた場合のリターデーションの比(R_{40}/R_0)で表わされるように、斜めから見た場合の位相差の角度変化が大きくなってしまふという欠点があった。すなわち R_{40}/R_0 の値で1.0～1.1の範囲にしないと、見る角度によって着色したり、表示がぼけたり、さらには明るさが異なったりするという欠点を有していた。この様にリターデーション R_d むらを小さくして、しかも視認性にすぐれた位相差板は存在しなかったのである。

【0004】 さらに、たとえ R_d むらが小さくても、また、視認性がよくても意外と別の重大な欠点もあることが多かった。すなわち、

1. 熱分解物、炭化物、などのフィルム内部にある異物
 2. 口金すじなどの微少表示方向連続厚みむら
 3. 横だん、すだれなどの幅方向厚みむら
- などの欠点を有していた。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記表面欠点を解消した R_d むらの小さい、視認性のよい位相差板を提供するものである。すなわち、ガラス転位温度 T_g が 100°C 以上の特定の非晶ポリオレフィンシート of の少なくとも片面に特定の結晶性ポリマー層を積層後、結晶性ポリマー層を剥離してなる非晶ポリオレフィンシートよりなる位相差板に関するものである。

【0006】 非晶ポリオレフィン重合体とは、一般には熱測定で結晶融点が観測されにくいものであり、本発明でいう非晶ポリオレフィン重合体(A)の代表的なものとしてはジシクロペンタジエンなどの多環モノマーの開環重合体の水素化物、ジシクロペンタジエンのような多環モノマーとエチレンとの共重合体の水素化物、およびノルボルネン系重合体から選ばれた1種以上で、ガラス転移点が 100°C 以上、好ましくは 130°C 以上で、吸水率が0.1%未満のものをいう。

【0007】 多環モノマーとは、環状構造をモノマーに含むものであって、例えば、一般式

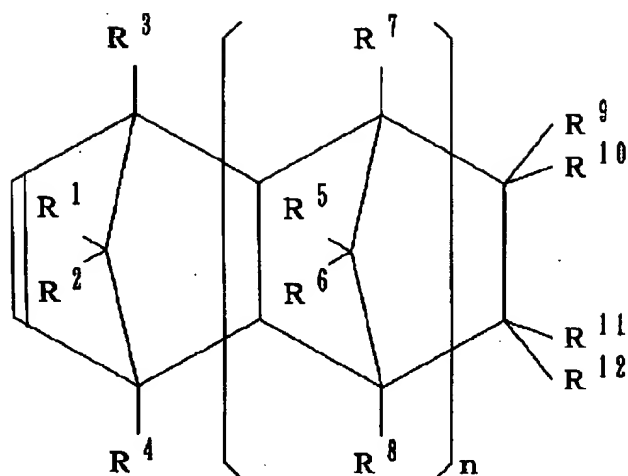
【0008】

【化1】

(3)

3

4

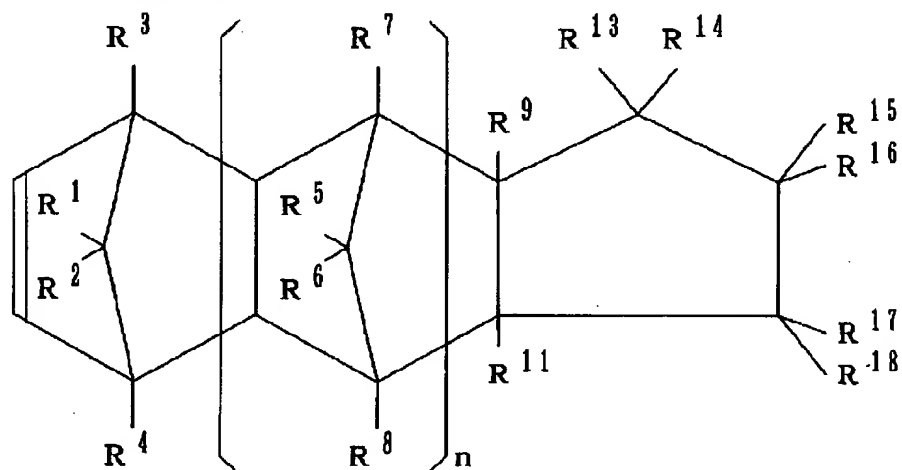


【0009】（ここで $R^1 \sim R^{12}$ は水素またはアルキル基であって、各同一又は異なってもよく、また R^9 又は R^{10} と R^{11} 又は R^{12} とは互に環を形成していてもよい。更に n は2であって、複数回繰り返される $R^5 \sim R^*$

R^* は各同一または異なってもよい。）で示される様なものであり、 $R^9 \sim R^{12}$ で互いに環を形成した場合、

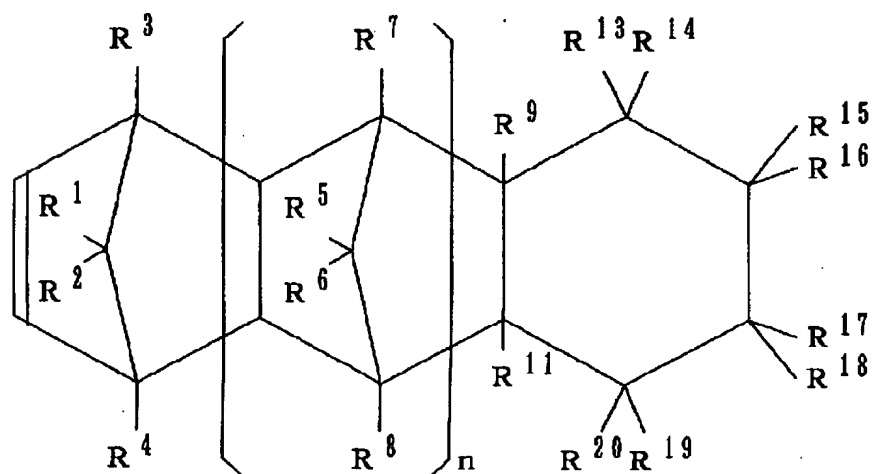
【0010】

【化2】



【0011】

【化3】



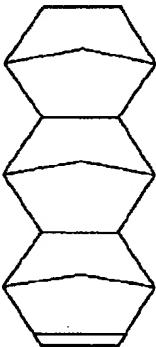
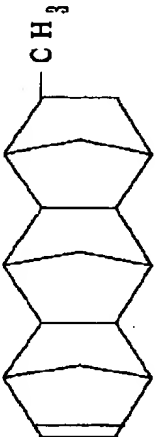
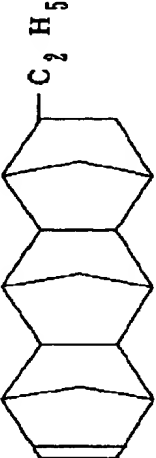
【0012】（ここで $R^{13} \sim R^{20}$ は水素又はアルキル基であって各同一または異なってもよい。）などが挙げられる。

【0013】さらに具体的には次表で示されるものが挙げられる。

50 【0014】

【表 1】

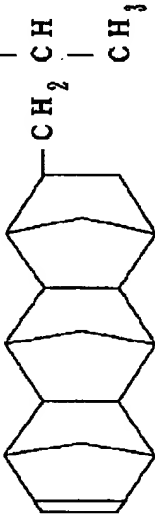
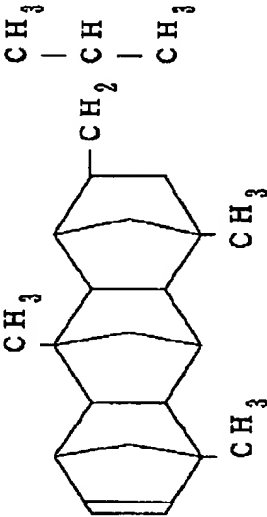
表 1

	化 学 式	化 合 物 名
ア		ヘキサシクロ〔6, 6, 1, 1 ^{3・6} , 1 ^{10・13} , 0 ^{2・7} , 0 ^{9・14} 〕ヘプタデセン-4
イ		12-メチル-ヘキサシクロ〔6, 6, 1, 1 ^{3・6} , 1 ^{10・13} , 0 ^{2・7} , 0 ^{9・14} 〕ヘプタデセン-4
ウ		12-エチル-ヘキサシクロ〔6, 6, 1, 1 ^{3・6} , 1 ^{10・13} , 0 ^{2・7} , 0 ^{9・14} 〕ヘプタデセン-4

【0015】

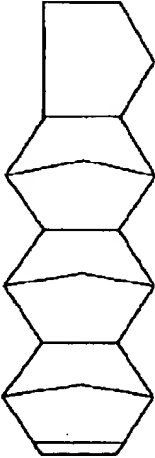
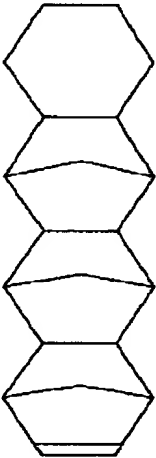
【表 2】

表2

	化 学 式	化 合 物 名
エ		12-イソプチル-ヘキサシクロ〔6, 6, 1 , 1 3・6 , 1 10・13 , 0 2・7 , 0 9・14〕 ヘプタデセン-4
オ		1, 6, 10-トリメチル-12-イソプチル -ヘキサシクロ〔6, 6, 1, 1 3・6 , 1 10・13 , 0 2・7 , 0 9・14〕ヘプタデセン-4

【表3】

表 3

化 学 式	化 合 物 名
	ヘプタシクロ [8, 7, 1 ^{2・9} , 1 ^{4・7} , 1 ^{11・17} , 0, 0 ^{3・8} , 0 ^{12・16}] イコセン-5
	ペンタシクロ [8, 8, 1 ^{2・9} , 1 ^{4・7} , 1 ^{11・18} , 0, 0 ^{3・8} , 0 ^{12・17}] ヘンイコセン-5
カ	
キ	

【0017】ジシクロペンタジエンなどの開環重合体の水素化物は従来から公知の物質で、例えば特公昭58-43412号、特開昭63-218727などでよく知られている。またジシクロペンタジエンなどの多環モノマーとエチレンとの共重合体は、特開昭63-314220号、特開昭61-120816号などで知られており、ノルボルネン系重合体はUSP2883372号、特公昭46-14910号、特開平1-149738号などに示されているようにジシクロペンタジエン類とジェノフィルとの混合物から4環体以上の多環ノルボルネン系化合物を得たのち重合体にしたものなどが知られて

いる。もちろんジシクロペンタジエン類は、そのメチルやエチル置換体などのアルキル置換体や、エンド異性体、キキソ異性体またはこれらの混合物なども含むものである。

【0018】これらの非晶ポリオレフィン重合体(A)の分子量は1万以上、好ましくは3万以上と高い方が、機械的性質・熱的性質などが優れて好ましいが、10万未満でないと均一な位相板が得られない。もちろん、目的によっては分子量の異なるもののブレンド体例えば5万のものと、3万のものとブレンド体であってもよい。なお、非晶ポリオレフィンのガラス転移点は100

℃以上、好ましくは130℃以上と高いものが経日でR_dや屈折率、透明性、機械強度などのフィルム物性が変化しないばかりか、熱寸法安定性、耐薬品性、低い温度・湿度膨脹係数、低吸水性、小さく安定した光弾性係数などの点からも好ましい。

【0019】次にテルペン重合体とは英国特許993387号に記載されているような重合体であり、そしてアロオシメン、カレン、異性体化したピネン、ピネン、ジペンテン、テルピネン、テルピノレン、リモネン、テレピン、テルペンカット又は留分及び各種の他のテルペンを含む非環式、単環式及び二環式モノテルペン及びその混合物のようなテルペン炭化水素の重合及び／又は共重合によって得られる二量体並びにより高次の重合体を含む高分子樹脂材料を含む。特に有用な出発材料は少なくとも20%のβ-ピネン及び／又はリモネン又はジペンテン（ラセミ態リモネン）及び硫酸塩パルプ法における副生物として得られる“サルフェートテルペンチン”を含むテルペン混合物である。

【0020】テルペン又はテルペン混合物の重量は公知の方法で溶媒を用い又は用いずにそして硫酸、燐酸、フラー土、三弗化硼素、塩化亜鉛又は塩化アルミニウム等のような両性金属塩化物物等のような公知の触媒を用いて行なうことができる。この重合は実質上すべてのモノテルペンが最小限の二量体の生成で反応する結果を生ずる条件下で行なうのが好ましい。

【0021】約500以上の平均分子量（ラスト法）及び70℃を越える軟化点（ハーキュレス環球落下法）を有する当業上公知の方法によって調整した任意の重合体を用いることができるが、本発明による改良を与えるのに特に有効である好ましいテルペン重合体は600を越える分子量（ラスト法）及び100℃を越える軟化点・（ハーキュレス環球落下法）を特徴とする。

【0022】水素化した炭化水素重合体とは50より低い沃素価、約70℃を越える環球軟化点及び約500以上の平均分子量（ラスト法）を有するものである。このような材料には、英国特許1024718号に記載されており、そして“ピコペイル（Piccopal e）”、ベルシコール（Velsicol）X30、ベルシコールAB11-4、パナレッツ（Panarez）12-210、ネビル（Neville）LX系列樹脂のような公知の工業的に利用できる材料を含む石油のディーブラッキングから導かれる混合した不飽和単量体の接触重合によって得られる重合体及びアロオシメン、カレン、異性化したピネン、ピネン、ジペンテン、テルピネン、テルピノレン、リモネン、テルペンチン、テルペンカット又は留分及び各種の他のテルペンを含む非環式、単環式及び二環式モノテルペン及びその混合物のようなテルペン炭化水素の重合及び／又は共重合を行ない、続いて加圧下で水素化することによって得られる二量体並びにより高次の重合体が含まれる。“ピコペイ

ル100”はペンシルベニア・インダストリアル・ケミカル・カンパニー製の樹脂であって、約100±2℃の軟化点（環球法）、約200の沃素価及び約1170の平均分子量を有するものであり、ベルシコールX30及びベルシコールAB11-4はベルシコール・ケミカル・コーポレーション製品で、夫々94~104℃及び104~110℃の範囲の軟化点を有する固体ペトロリウムであると考えられ；パナレッツ12-210はアメリカン・オイル・カンパニー製の固体ペトロリウムであって、93~104℃の軟化点を有し；ネビル・ケミカル・カンパニー製の炭化水素樹脂であり、そして95~120℃の範囲の軟化点を有する。重合させ次いで水素化して本発明に用いられる重合体を得ることができる特に有用な出発原料は実質上石油のディーブラッキングから導かれるジエン及び反応性オレフィン、分解した石油の蒸留によって分離されるビニル芳香族炭化水素カット又は留分及び少くとも20%のβ-ピネン及び／又はリモネン又はジペンテン（ラセミ態リモネン）を含むテルペン混合物及び硫酸塩パルプ法の副生物として得られる“サルフェートテルペンチン”から成る不飽和単量体の混合物である。

【0023】石油生成物又はテルペン又はテルペン混合物の重合は公知の方法で溶媒を用い又は用いずにそして硫酸、燐酸、フラー土、三弗化硼素、塩化亜鉛又は塩化アルミニウムのような両性金属塩化物物等のような公知の触媒を用いて行なうことができる。この重合は実質上すべての炭化水素単量体が最少限の二量体生成で反応する結果を生ずる条件下で行なうのが好ましい。

【0024】この炭化水素重合体の水素化はニッケル、珪藻土上のニッケル、亜クロム酸銅、炭素上のパラジウム、アルミナ上の白金又は珪藻土上のコバルトおよびジルコニアのような触媒を用いて行なうことができる。この水素化はメチルシクロヘキサン、トルエン、p-メンタン、水素化したテルペン二量体-三量体等のような溶媒の存在下で500~1000psiの範囲の圧力及び130~300℃の範囲の温度を用いて行なうのが好ましい。

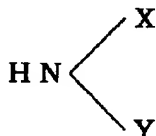
【0025】当業で公知の方法によって調整され、そして約500（ラスト法）及びそれ以上の平均分子量、約50以下の沃素価、約70℃以上の環球軟化点及びポリオレフィンとの適合性を有する水素化した炭化水素重合体はすべて本発明において使用できるが、本発明による改良を与える点で特に有効な好ましい水素化した炭化水素重合体は約600（ラスト法）以上の平均分子量、100℃を越える軟化点（ハーキュレス、環球落下法）約15以下の沃素価及びポリオレフィンとの適合性を特徴とするものである。

【0026】ロジン誘導体とは英国特許1061366号に記載されており、そしてその中には次のものがある。

【0027】(1) 水素化したロジン、不均化したロジン、重合したロジン、ロジンと不飽和、炭素環化合物との縮合アダクト、水素化した不均化ロジン、水素化した重合ロジン及びロジンと不飽和炭素環化合物との水素化した縮合アダクトよりなる群のロジン酸；(2) ジヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、ジヒドロデクストロピマリン酸、テトラヒドロデクストロピマリン酸、ジヒドロイソデクストロピマリン酸、テトラヒドロイソデクストロピマリン酸及びその混合物よりなる群のロジン酸；(3) 上記(1)に規定した変性ロジンとロジン酸のメチルエステルの水素化分解によって導かれるアルコールとのエステル及び上記(2)に規定したロジン酸とロジン酸のメチルエステルの水素化分解によって導かれるアルコールとのエステルから成る群のエステル；(4) ジロジンアミン；(5) 一般式

【0028】

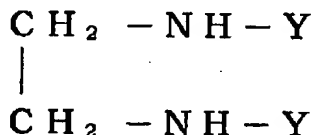
【化4】



【0029】(式中Xはジヒドロアビエチル、テトラヒドロアビエチル、デヒドロアビエチル、ジヒドロデクストロピマリル、テトラヒドロデクストロピマリル、ジヒドロイソデクストロピマリル及びテトラヒドロイソデクストロピマリル基の群からの基であり、そしてYはジヒドロアビエテート、テトラヒドロアビエテート、デヒドロアビエテート、ジヒドロデクストロピマレート、テトラヒドロデクストロピマレート、ジヒドロイソデクストロピマレート及びテトラヒドロイソデクストロピマレート基から成る群の基である)のモノアミド；及び(6) 一般式

【0030】

【化5】



【0031】(式中各Yは上記(5)におけると同じ意味をもつ)のジアミド。

【0032】本発明の目的に適するロジン誘導体はガムロジン、木材ロジン又はトール油ロジンから得ることができ、これらはすべて工業的に入手できる。本発明のロジン誘導体は殆んどが公知の物質であって、技術文献及び特許文献に記載されているものであり、多くは工業製品である。ロジン及びロジン誘導体の性状及び化学の理解に役立つものとして、エンサイクロペディア・オブ・ケミカル・テクノロジー第11巻、779～810ページ

ジ、1953年インターサイエンス・エンサイクロペディアインコーポレーテッド刊、中のジョージ・シー・ハリスによる“ロジン及びロジン誘導体”なる表題の優れた技術解説がある。

【0033】水素化した炭化水素ポリマーのヨウ素価は、ジ・アメリカン・オイル・ケミックス・ソサイエティの方法第18a-57にしたがって測定した。水素化したまたは水素化しない炭化水素ポリマーの軟化点は、ハーキュレス、ドロップ法、(ロビンスおよび変態ロビンスの軟化点を測定するハーキュレス、ドロップ法、ハーキュレス第400-432C号、1955に記載のヘルクレス報告による)で測定することは、ポリマーが硬い状態から軟化状態に変化する温度(℃)である。炭化水素ポリマーの平均分子量はV. A. アルイスによるインダストリアル・エンジニアリング・ケミストリー(分析版)13号、365頁(1941)に記載のラスト法によって測定した。

【0034】本発明で特に好ましい化合物(B)の1つとしては極性基を実質的に含まない石油樹脂であり、それは水酸基(-OH)、カルボキシル基(-COOH)、ハロゲン基(-X)、スルホン基(-SO₃Y、ただし、YはH、Na、1/2 Mg)などおよびそれらの変成体などからなる極性基を有さない石油樹脂、すなわち石油系不飽和炭化水素を直接原料とするシクロペンタジエン系、あるいは高級オレフィン系炭化水素を主原料とする樹脂である。さらに該石油樹脂のガラス転位温度(以下、T_gと略称する)は50℃以上、好ましくは76℃以上のものが本発明シートにとって好ましい。なお、上限は特に限定されないが、通常約120℃以下のものが多い。

【0035】また、該石油樹脂に水素を添加させ、その水添率を80%以上、好ましくは95%以上とした水添石油樹脂が本発明フィルムの場合には特に好ましい。代表的な該樹脂としては、例えばR_g76℃以上で水添率95%以上の分子量が1万未満のポリジシクロペンタジエン等高T_g完全水添脂環族石油樹脂が本発明に特にふさわしい。

【0036】また、他の好ましい化合物(B)の1つとして極性基を実質的に含まないテルペン樹脂があり、それは水酸基、アルデヒド基、ケトン基、カルボキシル基、ハロゲン基、スルホン基など、およびそれらの変成体などからなる極性基を有さないテルペン樹脂、すなわち(C₈H₈)_nの組成の炭化水素およびそれらから導かれる変性化合物である。nは2～20程度の自然数である。

【0037】テルペン樹脂のことを別称してテルペノイドと呼ぶこともある。代表的な化合物名としては、ピネン、ジペンテン、カレン、ミルセン、オシメン、リモネン、テルピノレン、テルピネン、サビネン、トリシクレン、ピサボレン、ジンギベレン、サンタレン、カンホレ

ン、ミレン、トタレン、などがあり、本発明フィルムの場合、水素を付加させ、その水添率を80%以上、好ましくは90%以上とするのが望ましく、特に水添βピネン、水添ジペンテンなどが好ましい。

【0038】以上に述べた化合物(B)の分子量は特に限定はしないが、相溶性の点から1万未満のものが好ましい。

【0039】非晶ポリオレフィン重合体(A)と、テルペン重合体、水素化した炭化水素重合体、およびロジン誘導体から選ばれた化合物(B)との配合比率は、重合体(A)99.5~55重量%に対して化合物(B)0.5~45重量%の範囲であることが好ましい。これは、化合物(B)が0.5重量%未満になると、本発明の目的である非晶ポリオレフィンシートのRdムラが小さくならず、しかも視認性もよくなるためである。逆に化合物(B)が45重量%、好ましくは30重量%を越えると、機械的性質が劣ったものになり、さらには、ブリードアウトなどで光学的性質も劣るようになるためである。

【0040】なお、非晶ポリオレフィンシートの湿度膨脹係数は5(10⁻⁶/％RH)以下、好ましくは3(10⁻⁶/％RH)以下、さらに好ましくは1(10⁻⁶/％RH)以下でなければ、経日による寸法変化が大きくて、特に光学用途で問題となることが多い。

【0041】本発明のポリオレフィンシート中に公知の任意の添加剤、例えば着色防止剤、酸化防止剤、光安定剤、熱安定剤、結晶核剤、帯電防止剤、接着向上剤、すべり剤、ブロッキング防止剤、耐候剤、消泡剤、透明化剤、粘度調整剤などを含有させてもよいことは明かである。特に酸化防止剤としては特開昭61-120816号などで例示されたフェノール系やリン系、硫黄系の安定剤が特にすぐれている。

【0042】結晶性ポリマーとは、熱測定で結晶融点の観測されるものであり、本発明の場合、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンナフタレート、ポリヒドロキシベンゾエートおよびその共重合体などで代表される特定のポリエステルが特に好ましい。

【0043】本発明の場合、この特定の結晶性ポリマー層をラミネートするために、Rdムラの小さい、しかも視認性のよい、さらには表面・内部欠点の少ない非晶ポリオレフィン位相差板が得られるのである。このためには、まず、結晶性ポリマー層の延伸張力(F_c)は、非晶ポリオレフィンシートの延伸張力(F_A)より大きいことが特に好ましく、その比(F_c/F_A)は1.5以上、より好ましくは2.0以上であるのが望ましい。

【0044】このことは、非晶ポリオレフィンシートの延伸時の延伸張力カーブは降伏点を示し、厚みムラの大きな延伸や、ネックダウンの大きな延伸しかできないが、延伸張力カーブで降伏点を示さず、しかも延伸張力

の温度依存性の小さくて、延伸張力の絶対値の大きな、特定の結晶性ポリマー層を積層することにより、該積層シートの延伸が均一におこなえ、その結果、非晶ポリオレフィンシートも均一な延伸ができ、厚みムラの小さなシートが得られ、これによりリターデーションRdムラの小さなシートが得られることになる。

【0045】延伸張力(kg)の絶対値で比較して示したが、これはもちろん、非晶ポリオレフィンシートの厚さとその延伸張力f。(kg/mm²)、および結晶性ポリマー層の厚さと、その延伸張力f。(kg/mm²)との相関で決まるものである。結晶性ポリマー層の全積層シート厚みに対する厚さ比率は、特に限定されないが、薄い方が経済的であるために、8~35%程度のものがよい。したがって結晶性ポリマー層の延伸張力f_cは、非晶ポリオレフィンシートの延伸張力f_Aに比べて大きく、f_c/f_Aの比で2~15倍と大きいことが望ましい。もちろん、f_cの値などは、ポリマーで一義的に決まるものではなく、結晶化度や分子量、添加剤などの物理的因子によって変わるものである。

【0046】また、延伸を均一に行なうために、結晶性ポリマー層を積層シートの幅方向中央部のみに積層するのは好ましくない。好ましくは、シートの端部を、結晶性ポリマー層のみにした特公昭61-42624で示したような幅方向積層形態と併用すると、延伸時のネックダウンが小さくなり、さらに好ましくなる。このとき、結晶性ポリマー層のみからなる端部の幅方向での比率は、特に限定しないが、10~50%程度におさえるのがよい。

【0047】次に結晶性ポリマーの溶融時の比抵抗値は10¹⁰オーム以下、好ましくは10⁸オーム以下であることが好ましい。

【0048】測定はN₂ガス下溶融温度で3KV印加に比抵抗を測定する。これは、溶融積層された結晶性ポリマー層と非晶ポリオレフィンシートとからなる積層シートを口金から吐出させて、移動式冷却体であるキャスティングドラムなどに密着固化するときに、静電荷を印加すると強力な密着力が得られるが、ドラムに接する結晶性ポリマーの溶融比抵抗値を好ましくは10¹⁰オーム以下、より好ましくは10⁸オーム以下とすると、この静電密着力を向上させることができるためである。10¹⁰オームを越える値のときは静電荷による密着力が得られにくい。通常ポリエステルの溶融比抵抗値を小さくするには、金属成分を増やし、リン成分を減らすのがよいことはよく知られている。

【0049】このように特定の結晶性ポリマー層を積層しておくことによって、Rdムラの小さい、視認性のよい非晶ポリオレフィンシートが得られる。位相差板として使用する時には、表層の結晶性ポリマー層を剥離すればよく、このときの剥離力としては100g/cm以下、好ましくは20~0.1g/cm、さらに好ましくは10

～0.3 g/cmの範囲にあるものが実用的である。下限値は、製膜や加工などの工程で剥離してしまう事を防ぐためである。

【0050】もちろん、この様な結晶性ポリマー層を共押出法などで積層しているため、押出時の口金すじ欠点や、延伸時のすり傷欠点、ゴミの付着などの表面欠点を解消することもできる。

【0051】次に本発明フィルムの製造方法について述べるが、これに限定されるものではない。

【0052】非晶ポリオレフィン、好ましくは非晶ポリオレフィン重合体(A)と、本発明でいう化合物(B)とを任意の方法で配合したものを、水分、気体、溶融、揮発物、分解物などの分子量100未満の超低分子揮発物の含有量を好ましくは0.05重量%以下にしたのち、押出機に供給して溶融する。一方、結晶性ポリマーも水分などの超低分子量を除外したのち、別の押出機に供給して溶融し、上記非晶ポリオレフィン混合融液とを複合口金内で、あるいはアダプター内で2層または結晶性ポリマー層を両面にした3層に積層し、口金リップより溶融シートを吐出させ、冷却ドラムに密着固化させてキャストシートを得る。キャスト方式は、ニップロール方式、カレンダー方式、静電印加密着方式、エアナイフ方式、エアーキャンバー方式などを用いることができ、本発明の場合、静電印加密着方式が好ましい。また、ドラム材質はクロムメッキ、またはステンレスからなる表面あらさRmax 0.2 μm以下の表面ドラムをもちいるのがよい。またドラム表面温度は、特に限定しないが、結晶性ポリマーの結晶性やドラムとの密着性、さらには非晶ポリオレフィンの光学特性によるが、20～180℃、好ましくは30～165℃のものがよく用いられる。また、ドラフト比は20以下、好ましくは10以下と小さい方が光学的に等方なフィルムとなるので好ましい。

【0053】かくして得られた複合キャストシートを、充分予熱後、ネックダウンをおさえて長手方向または幅方向に均一延伸して、所望のリターデーションRd値になるようにする。予熱および延伸温度は非晶ポリオレフィン重合体のTg以上でおこなうことが多い。必要に応じてこのあと熱寸法安定化、Rdの変化防止のために熱処理をする。熱処理温度は100℃から延伸温度より80℃高い温度の範囲でおこなうことが多い。次に位相差板として使用する直前にカバーフィルムである表層の結晶性ポリマー層を剥離するのである。かくして得られた非晶ポリオレフィンシートの厚さは50～150 μmの範囲のものが広く好んで用いられる。

【0054】

【物性の評価方法】

(1) 湿度膨脹係数β

日本自動制御社製の定荷重伸び試験機(TTL2型)を用い、温度40℃、湿度90RH%の条件で1昼夜予め

処理したサンプルを取りつけ、温度20℃で湿度30RH%と70RH%との間における寸法変化を求める。サンプル長は500mm、サプル幅は1/4インチにする。

【0055】(2) ヘイズ

JIS K6782に準じトータルヘイズを測定した。

【0056】(3) 機械的強度

25℃で測定した破断のびが100%を越えるものを○、50～100%のものを△、50%未満のものを×とした。測定サンプル長は100mmサンプル幅は10mm、引張速度は1m/分で行なう。

【0057】(4) 経日変化

幅600mm、長さ250mのフィルムを6インチのプラスチック・コアに巻きつけ、ゴム硬度で88°になるようにする。該ロール状サンプルを40℃、80RH%の雰囲気下に48時間保存し、室温にとり出しフィルムを広げたとき、フィルムの端部が伸びたりして、フィルムの平面性が悪化しているものを×、全く平面性が均一で良好なものを○とする。

【0058】(5) 吸水率

JIS K6911に準じる。

【0059】(6) 光弾性係数およびリターデーションRd

光弾性率は、幅10mmの試料に1kgの荷重を加えたときの複屈折の変化Δnを求め、Δn/Sをもって光弾性係数とした。ここでSは試料にかかる応力である。その際、弾性微小変形時の厚み変化は無視できるものとする。フィルム面内の複屈折の測定はナトリウムD線(589nm)を光源として直交ニコルを備えた偏光顕微鏡に試料フィルム面が光軸と垂直となるように置き、試料の複屈折によって生じたリターデーションRdをコンペンセーターの補償値から求め、Rd/dをもって複屈折とした。ここでdは試料フィルム厚さである。

【0060】(7) フィルム中の異物

100 μm以上の異物数の大小で表わし、以下の基準で評価する。

20個/m²未満のとき : ○(良好)

20～100個/m² : △

100個/m²を越えるとき : ×(不良)

測定は、反射法および直交ニコル下の両手法で観察する。

【0061】(8) すり傷などの表面キズ

直交ニコル下にてリターデーションむらとなるもののm²当りの個数を測定する。

0個/m² : ○(良好)

1個/m²以上 : ×(不良)

【0062】(9) 厚みむら(%)

接触式連続厚み計で10m長測定し、その最大厚みと最小厚みとの差を平均厚みで割って、%表示したもの。

【0063】(10) 視認性

直交ニコル下で、観察の方向が垂直方向(傾き0°)の

ときのリターデーション値 R_0 と、 40° の方向のリターデーション値 R_{40} との比(R_{40}/R_0)で表わし、

1. 0の時の理想状態である。その値が1. 1を越えるとき、あるいは0. 9未満のときは、視認性は不良である。

R_{40}/R_0 が1. 1未満 : ○ (良好)

R_{40}/R_0 が1. 1~1. 2 : △

R_{40}/R_0 が1. 2を越えるとき : × (不良)

【0064】(11)リターデーション R_d ムラ

フィルム幅(450mm)方向に測定した R_d の値の変化 10
値の大小で表わす。

【0065】

R_d ムラが10nm未満 : ○ (良好)

R_d ムラが10nm以上 : × (不良)

【0066】(12)ガラス転位温度 T_g

サンプル5mgをアルミバンに封入し、走査型熱量計(DSC)にて窒素気流下で昇温速度 $40^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温して、ベースラインの偏奇開初温度 T_i と終了温度 T_o との算術平均($(T_i + T_o)/2$)を T_g とする。

【0067】(13)延伸張力

60×60mm角にサンプリングし、それをT. M. L o n g社製のトランスジューサー付クリップを有したフィルムストレッチャーにセットし、所定の温度で30秒間予熱後、延伸速度5000%/分で延伸したときの所定の倍率での張力をいう。

【0068】

【発明の効果】非晶ポリオレフィン重合体に好ましくは特定の化合物を配合させ、しかもその表面にカバーフィルムとして特定の結晶性ポリマーを積層したので、次の様な優れた位相差板としての性質を示すのである。

【0069】(1)熱分解物、炭化物、ゴミなどのフィルム内部の異物がなくなる。

(2)押出時に発生しやすい口金すじの発生などの表面欠点が皆無となる。

(3)すり傷、ほり傷、粘着むら、ゴミなどの加工時の表面の欠点がなくなる。

(4)厚みの均一性が向上し、リターデーション R_d ムラがなくなる。

(5)幅方向のリターデーション R_d ムラがなくなる。

(6)さらに視認性が向上し、任意の角度から観察しても 40
均一にみえる。

【0070】(7)このような優れた特性を有するために、液晶表示用位相板として広く用いることができる。

【0071】

【実施例】以下に本発明の効果の理解を助けるために以下に実施例を示す。

【0072】実施例1

まず非晶ポリオレフィン重合体(A)の作り方を述べる。

【0073】窒素置換した1lのオートクレーブに脱水 50

精製したトルエン400mlとシジクロペンタジエン100mlを仕込み、これに分子量調節剤として1-ヘキセン0. 37ミリモル、六塩化タングステン0. 37ミリモル、テトラエチルスズ0. 74ミリモルを加え、室温で5時間重合した。反応終了後モノエタノールアミン5mlを加え、安定剤として2, 6-ジターシャリブチルフェノール(BHT)1gを加えたのち、大量のメタノール中に反応液を投入してポリマーを沈殿させ、真空乾燥することによりトルエン可溶性のポリマーを得た。収率は62%であった。この重合体のガラス転移点は129℃であり、25℃のトルエン中で測定した極限粘度は0. 95dl/gであった。この可溶ポリマーのシクロヘキサン溶液(濃度5%)400gとパラジウムカーボン2gとを1lのオートクレーブに入れ、水素置換後、攪拌をしながら140℃で8時間、水素圧を70気圧にして反応させた。反応物中の触媒を濾過し多量のアセトニソプロピルアルコール(1:1)混合溶媒中に沈殿させ濾過・乾燥した。得られた重合体(A)をプロトンNMR解析し、オレフィン二重結合プロトンに起因する吸収の値から水添率を計算したところ、98%であった。該重合体(A)のガラス転移点は134℃、吸水率は0. 02%、分子量は約5万であった。

【0074】次に化合物(B)としては、分子量1万未満の完全水添脂環石油樹脂を用いた。具体的にはガラス転移点76℃、水添率97%、分子量約800として市販されているエクソン社の“エスコレッ”5320を用いた。

【0075】重合体(A)を80重量%、化合物(B)を20重量%配合し、120℃で真空下4時間乾燥させ、低分子揮発物の含有量を50ppm以下にしたのち、90mm径の押出機に供給して295℃で熔融させる。

【0076】一方、結晶性ポリマーとして、ポリブチレンテレフタレートPBT(極限粘度1. 25dl/g、290℃での熔融比抵抗 10^8 オーム)を用い、真空下180℃で2時間乾燥させたのち、40mm径の押出機に供給して290℃で熔融させ、上記90mm押出機から吐出される非晶ポリオレフィン熔融とを、公知のアダプターを用いて、厚さ比率10/80/10のPBT/非晶ポリオレフィン/PBTからなる3層に均一積層したのち、単層の口金で吐出した。該熔融シートに静電荷を印加させながら、60℃に保たれたクロムメッキロール上に密着させ、冷却固化させた。かくして得られたキャストシートでのPBT層全体の延伸力は非晶ポリオレフィンのものより大きく、155℃2. 5倍では1. 5倍と高かった。該シートを155℃に加熱されたジャケットロールを用い、長手方向に2. 5倍延伸し、つづいて130℃および200℃の2段階で熱固定した。かくして得られた非晶ポリオレフィンシート品質を表3に示す。該積層シ積層シートからPBT層を剥離(5g/cm)し、該非晶ポリオレフィンからなる位相差板を液晶分子の

ねじれ角が 200° である液晶表示装置の液晶セルと偏光板の間に接着剤を介して貼合した。

【0077】その結果、白黒表示が可能となり、虹模様等色むらはなく、良好な表示品質の液晶表示装置が得ら*

＊れた。

【0078】

【表4】

表 4

評 価 項 目	単 位	結 果
シ ー ト 厚 さ	μm	75
シ ー ト 厚 み む ら	%	1.5
リ タ ー デ ー シ ョ ン	nm	570
リ タ ー デ ー シ ョ ン む ら		○
視 認 性		○
表 面 キ ズ		○
フ ィ ル ム 中 の 異 物		○
湿 度 膨 脹 係 数	$\text{RH}\%^{-1}$	2×10^{-6}
経 日 変 化		○
光 弾 性 係 数	$10^{-5}\text{mm}^2/\text{kgf}$	5

【0079】実施例2

実施例1で添加剤として用いた化合物(B)を非晶ポリオレフィンに添加しないで、あとは実施例1と全く同様にした場合を実施例2とした。

【0080】比較例1, 2

実施例1および2で積層したPBT層を用いず、単層のみにして、あとは実施例1および2と全く同様にした場合を比較例2および比較例1とした。

【0081】比較例3

実施例2で積層したPBT層の代わりに、非晶性のポリ※

※エステル(ユニチカ製ポリアリレート“Uポリマー”)

を用いる以外は、実施例2と全く同様にした場合を比較例3とした。このときの“Uポリマー”の 290°C での溶融比抵抗値は 10^{11} オームと高く、静電キャストが均一にかからず、また、この表層シートの延伸張力は小さく、非晶ポリオレフィンシートより小さいものであり、このためか延伸で大きな幅収縮や幅変動がみられた。

【0082】

【表5】

表 5

評価項目	単位	実施例1	実施例2	比較例		
				1	2	3
シート厚みむら	%	1.5	1.8	23	15	12
リターデーションムラ		○	○	×	×	×
視認性		○	△	×	△	△
表面キズ		○	○	×	×	△
フィルム中の異物		○	○	×	×	○

【0083】なお、リターデーション値は570nmになるように延伸倍率は設定した。

【0084】この様に、非晶ポリオレフィン単独では、化合物(B)を添加したものに比べて位相差板としての特性に劣ることが分かる。また、非晶ポリオレフィンに特定の化合物を添加し、しかも特定のポリマーをラミネートすることにより、位相差板用シートとしてより適切なものが得られる。

【0085】実施例3

充分乾燥した500mlのセパラルフラスコに攪拌羽根、ガス吹込管、温度計及び滴下ロートを取り付け充分窒素で置換した。このフラスコにモレキュラーシーブで脱水乾燥したトルエン250mlを入れた。窒素流通下フラスコに、表1のAの化合物すなわち、12-エチルヘキサシクロヘプタデセン-4を7.5g、エチルアルミニウムセスキクロリドを2.5ミリモル、滴下ロートにジクロロエトキシオキソパナジウムを0.25ミリモル加えた。ガス吹込管を通して乾燥したエチレン10l/hr、窒素40l/hrの混合ガスを10℃に制御したフラスコに10分間通した。滴下ロートからエチルアルミニウムセスキクロリドを滴下して共重合反応を開始し、前記の混合ガスを通しながら10℃で30分間共重合反応

30 を行った。共重合反応中の溶液は均一透明であり、共重合体の析出は認められなかった。メタノール5mlを重合体溶液に添加して共重合反応を停止した。反応停止後の重合液を大量のメタノール中に投入して共重合体を析出させ、さらにメタノールで洗浄後、60℃で一昼夜真空乾燥し、非晶ポリオレフィン共重合体5.3gを得た。¹³C-NMR分析で測定した共重合体中のエチレン組成は59モル%、135℃デカリン中で測定した極限粘度[η]は1.4、ヨウ素価は0.9、ガラス転移点150℃であった。

40 【0086】この化合物90重量%と、完全水添脂環石油樹脂(ガラス転移点105℃、水添率99%、分子量4000)10重量%とを配合し、145℃で2時間乾燥後、115mmの押出機に供給した。

50 【0087】一方、結晶性ポリマーとして、フェノールスルホン酸ナトリウムを2モル、共重合した高結晶性ポリエチレンテレフタレートPET(極限粘度0.65dl/g、290℃での溶融比抵抗10⁷オーム)を用い、真空下180℃で2時間乾燥させたのち、40mm径の押出機に供給して、290℃で溶融させ、上記115mm押出機から吐出される非晶ポリオレフィン溶融体とを、公知のアダプターを用いて厚さ比率15/70/15のP

ET/非晶ポリオレフィン/PETからなる3層に均一積層したのち、単層の口金で吐出し、静電荷を印加させながら、40℃保たれた鏡面クロムメッキロール上に密着させ冷却固化した。かくして得られたシートのうち、PET層の160℃での2.2倍の延伸張力は2.5kg/mm²、非晶ポリオレフィンシートのそれは、0.5kg/mm²であり、PETシートトータルの延伸張力は、非晶ポリオレフィンシートの2.1倍と大きかった。該複合シートを160℃に加熱された誘導加熱ロールを用い、長手方向に2.2倍延伸し、つづいて180℃と9*10

* 0℃の2段階で熱固定した。

【0088】かくして得られた3層積層フィルムから両表層に積層してあるPETを剥離し（剥離力は1g/cm）、液晶表示装置の液晶セルと偏光板との間に貼り合わせた。この結果、背景色が白、表示部が黒のほぼ白黒表示が可能となり、虹模様などの色ムラもなく良好な表示品質の液晶表示装置が得られた。

【0089】

【表6】

表 6

評 価 項 目	単 位	結 果
シ ー ト 厚 さ	μ m	1 5 0
シ ー ト 厚 み む ら	%	1 . 0
リ タ ー デ ー シ ョ ン	n m	3 5 0
リ タ ー デ ー シ ョ ン む ら		○
視 認 性		○
表 面 キ ズ		○
フ ィ ル ム 中 の 異 物		○
湿 度 膨 脹 係 数	R H % ⁻¹	1 × 1 0 ⁻⁶
経 日 変 化		○
光 弾 性 係 数	10 ⁻⁵ mm ² /kgf	4